

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Keitaro AOSHIMA et al.

Application No.: Unassigned

Filed: February 14, 2002

For: **PHOTOPOLYMERIZABLE
COMPOSITION**

)
)
) Group Art Unit: Unassigned
)
) Examiner: Unassigned
)
)
)
)
)
)
)
)
)



#5
D.G.
5-29-02

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2001-046615

Filed: February 22, 2001

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

By: 

Platon N. Mandros

Registration No. 22,124

Date: February 14, 2002

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月22日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-046615

出 願 人

Applicant(s):

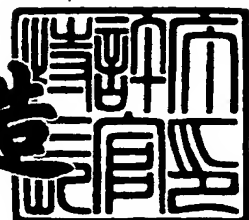
富士写真フイルム株式会社



2001年10月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3092897

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-01134

【提出日】 平成13年 2月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/027
B41C 1/055 501

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 青島 桂太郎

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 藤牧 一広

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーブの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光重合性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 25℃において固体であり、且つ、分子内に少なくとも 1 つのラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、
(B) ラジカル重合開始剤、及び (C) バインダーポリマーを含有し、露光により硬化する光重合性組成物。

【請求項 2】 さらに、(D) 赤外線露光により熱を発生する化合物を含有し、赤外線レーザ露光により硬化する請求項 1 に記載の光重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線、可視光、赤外線などの露光により硬化し得る光重合性組成物に関し、詳細には、ネガ型平版印刷版原版の記録層として好適な光重合性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムが種々開発されており、例えば、青色又は緑色の可視光を発光するレーザを用い露光する光重合系の画像形成材料は、アルゴンレーザ等に感応性であり、光重合開始系を利用した高感度な直接製版が可能である点、光重合により硬化した塗膜の強靱さによる高耐刷性を達成し得る平版印刷版の記録層として注目されている。

例えば、アルゴンレーザ等の可視レーザに感応する光重合開始系を利用したレーザ刷版としては、支持体としてのアルミニウム板上に、付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物と光重合開始剤、さらに所望により用いられる有機高分子結合剤、熱重合禁止剤等からなる光重合性組成物層を設け、更にその上に重合を阻害する酸素の遮断層を設けたものが用いられている。これらの光重合性平版印刷版は、所望の画像を露光して露光部分を重合硬化させ、未露光部をアルカリ水溶液で除去する（現像）ことにより、画像を得るものである。

【 0 0 0 3 】

近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長 7 6 0 n m から 1 2 0 0 n m の赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、これらのレーザは非常に有用である。このため、前記したような実用上有用な、感光波長が 7 6 0 n m 以下の可視光域にある多くの感光性記録材料に加えて、これらの赤外線レーザで記録可能な材料が望まれており、例えば、ネガ型の画像記録材料としては、赤外線吸収剤、光又は熱重合開始剤と、重合或いは架橋形成可能な官能基を有する化合物とを有する光重合性組成物が記録層として用いられるようになってきている。

【 0 0 0 4 】

光重合性組成物は、可視光により硬化するものも、赤外線により硬化するものも、基本的にはラジカル発生剤のような重合開始剤、重合性の官能基を有するモノマーさらには記録層の膜性を向上させるためのバインダーポリマーを含み、露光、或いは加熱により露光（加熱）領域の開始剤よりラジカルが発生し、そのラジカルにより重合性化合物が重合／架橋反応を生起し、記録層の硬化反応が行われ、画像部が形成されるものである。このような光重合性組成物は、多量の重合性化合物を含有し、それらはモノマー、或いはオリゴマーなどの比較的低分子量の化合物である場合が多い。

【 0 0 0 5 】

平版印刷版原版は、通常、複数を積層して、保存、搬送され、その際に、感光層表面と支持体裏面とが密着する。ネガ型の記録層として、露光により硬化するタイプの光重合性組成物は、架橋或いは重合により硬化する前の感光層では強度が比較的低く、また、重合性の低分子量化合物を多く含むため、記録層が比較的柔らかく、塑性流動が生じやすい。

このため、支持体と感光層とが密着し易く、1枚ずつ取出そうとする場合に剥離しにくく、また、積層体がずれたとき、或いは、積層体の一番上の版から順次、処理のために搬出される際に、塑性流動に起因する記録層の変形や、こすれによる記録層表面のキズ付きなどの問題が生じ、作業性が低下する、剥離時の記録層

の傷付きにより画像故障が生じるなどの問題があった。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、可視光や赤外線レーザにより高感度で硬化し、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能なネガ型平版印刷版原版の記録層として有用であり、且つ、記録層を形成した場合にも塑性流動を生じず、重ねて保存した場合でも記録層の接着、変形、傷つきなどを抑制することができ、優れた画質の画像を形成しうる光重合性組成物を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、光重合性組成物に大量に含まれる重合性化合物に着目し、鋭意検討の結果、特定の物性を有する重合性化合物を用いることで上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の光重合性組成物は、(A) 25℃において固体であり、且つ、分子内に少なくとも1つのラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、(B) ラジカル重合開始剤、及び(C) バインダーポリマーを含有し、露光により硬化することを特徴とする。この光重合性組成物は光増感剤を含有することが記録感度の観点から好ましい。

この光重合性組成物に、さらに、(D) 赤外線露光により熱を発生する化合物を含有させることで、赤外線レーザ露光により硬化させることが可能となる。

【 0 0 0 8 】

本発明においては、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物として、25℃において固体状のものを使用するため、未露光時に応力がかかった場合においても、重合性の低分子化合物に起因する組成物の塑性流動が生じず、例えば、平版印刷版原版の記録層として用いた場合にも、記録層の塑性変形に起因する変形や傷つきを効果的に抑制することができ、優れた画質の画像形成が可能となる。

通常、紫外線或いは可視光の露光に用いる光重合性組成物は、平版印刷版の記録層として用いる場合、酸素遮断膜である保護層の存在が必須となっているため

、記録層が雰囲気下に暴露されることが少なく、塑性流動によるダメージを受けにくい、赤外線露光の場合には、局所的な急激な発熱により画像形成するヒートモード記録を行うため、必ずしも酸素遮断層は必要とせず、このような記録層として用いた場合、本発明の効果が顕著であるといえる。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の光重合性組成物は、開始剤及び所望により添加される光増感剤と共に重合性化合物として、25℃において固体である化合物を用いることを特徴とする。本発明の光重合性組成物の構成成分について順次説明する。

【0010】

〔(A) 25℃において固体であり、且つ、分子内に少なくとも1つのラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物（以下、適宜固体重合性化合物と称する）〕

本発明に係る固体重合性化合物は、分子内に少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物であって、25℃において固体であるモノマー或いはオリゴマーから選択される。

本発明に好適に用い得る固体重合性化合物としては、物性でいえば、好ましくは融点またはガラス転移点が25℃以上である化合物が挙げられ、さらに好ましくは融点またはガラス転移点が40℃以上である化合物から選択される。

また、分子構造の観点からは、分子内にアミド結合を含有する化合物が好ましい。アミド結合は、分子の局所的な分極を促進し、分子間の静電的引力を増大させる特性を有しており、このため、分子内にアミド結合を導入することで、融点またはガラス転移点を高温度とすることができるとのである。

【0011】

本発明に好適に用い得る固体重合性化合物としては、具体的には、以下の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

例えば、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（メタクリ

ロキシエチル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(2-アクリロキシエチルアミノカルボニル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メタクリロキシエチルアミノカルボニル) ベンゼン、等の分子内にアミド結合を有するアクリレートおよびメタクリレート類；

N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N, N'-ジアクリロイルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジメタクリロイルヘキサメチレンジアミン、p-ビス(アクリロイルアミノ) ベンゼン、p-ビス(メタクリロイルアミノ) ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-アクリロイルアミノエトキシカルボニル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メタクリロイルアミノエトキシカルボニル) ベンゼン、等のアクリルアミドおよびメタクリルアミド類；

N, N'-ビス(スチリルカルボニル) ヘキサメチレンジアミン、N, N'-ビス(スチリルカルボニル) -1, 4-シクロヘキシレンジアミン、1, 3, 5-トリス(2-スチリルカルボニルアミノエトキシカルボニル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-スチリルカルボキシルエチルアミノカルボニル) ベンゼン、等の分子内にアミド結合を有するスチレン類；等が挙げられる。

【0012】

これらは、光重合性組成物中で固体状態を保持している限りにおいて、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものであってもよい。

固体重合性化合物は、1種のみを用いてもよく、また、所望により2種以上を併用してもよい。この固体重合性化合物は、本発明の光重合性組成物中、固形分で5～80重量%含有されることが好ましく、10～60重量%であることがさらに好ましい。

【0013】

本発明の光重合性組成物においては、本発明の効果を損なわない限りにおいて、一般的な重合性化合物を併用することもできるが、これらの添加量は、組成物が塑性流動を発現しない範囲に限定され、具体的には、光重合性組成物の固形分

に対して 3 0 重量%以下の範囲で添加することができる。

【 0 0 1 4 】

一般的なラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する公知のラジカル重合性化合物から選ばれる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、オリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアナート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【 0 0 1 5 】

[(B) ラジカル重合開始剤]

本発明において好適に用いられるラジカル重合開始剤は、光、熱、輻射線などのエネルギー付与によりラジカルを発生する化合物から選択され、重合を発現させるために用いる光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光開始剤、あるいは 2 種以上の光開始剤の併用系（光開始系）を適宜選択して使用することができる。

例えば 4 0 0 n m 以下の紫外光を光源として用いる場合、ベンジル、ベンゾイ

ンエーテル、ミヒラーズケトン、アントラキノ、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン等が広く使用されている。

【0016】

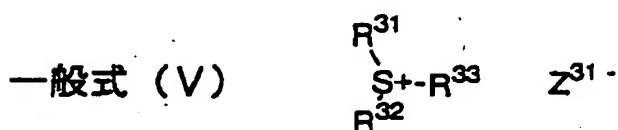
400nm以上の可視光線、アルゴンレーザー、YAG-SHGレーザーを光源とする場合にも、種々の光開始系が提案されており、例えば、米国特許2,850,445号に記載のある種の感光性染料、染料とアミンの複合開始系（特公昭44-20189号）、ヘキサアリールビイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系（特公昭45-37377号）、ヘキサアリールビイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系（特公昭47-2528号、特開昭54-155292号）、環状シス- α -ジカルボニル化合物と染料の系（特開昭48-84183号）、置換トリアジンとメロシアニン色素の系（特開昭54-151024号）、3-ケトクマリンと活性剤の系（特開昭52-112681号、特開昭58-15503号）、ビイミダゾール、スチレン誘導体、チオール系の系（特開昭59-140203号）、有機過酸化物と色素の系（特開昭59-140203号、特開昭59-189340号）、ローダニン骨格の色素とラジカル発生剤の系（特開平2-244050号）チタノセンと3-ケトクマリン色素の系（特開昭63-221110号）、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系（特開平4-221958号、特開平4-219756号）、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系（特開平6-295061号）等を挙げることができる。

【0017】

また、波長760nm以上の赤外線で露光する場合には、感度の観点からオニウム塩が好ましく挙げらる。オニウム塩としては、具体的には、ヨードニウム塩、ジアソニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。これらのオニウム塩は酸発生剤としての機能も有するが、本組成物では、前記固体状のラジカル重合性化合物と併用されるため、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(III)～(V)で表されるオニウム塩である。

【0018】

【化1】



【0019】

式 (III) 中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0020】

式 (IV) 中、 Ar^{21} は、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールア

ミノ基または、炭素原子数 12 個以下のジアリアルアミノ基が挙げられる。 Z^{21-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【 0 0 2 1 】

式 (V) 中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、または炭素原子数 12 個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。 Z^{31-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【 0 0 2 2 】

本発明において、好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特願平 11-310623 号明細書の段落番号 [0030] ~ [0033] に記載されたものを挙げるができる。

【 0 0 2 3 】

本発明において用いられる重合開始剤は、極大吸収波長が 400 nm 以下であることが好ましく、さらに 360 nm 以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【 0 0 2 4 】

これらの重合開始剤は、1 種のみを用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。

これらの重合開始剤は、光重合性組成物の全固形分に対し 0.1 ~ 50 重量%、好ましくは 0.5 ~ 30 重量%、特に好ましくは 1 ~ 20 重量%の割合で添加することができる。添加量が 0.1 重量%未満であると感度が低くなり、また 50 重量%を越えると例えば、この組成物を平版印刷版の記録層として用いた場合、印刷時非画像部に汚れが発生しやすくなる。これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【 0 0 2 5 】

〔 (C) バインダーポリマー 〕

本発明の光重合性組成物においては、重合性化合物として固体状のものを使用

するため、固体重合性化合物の保持と被膜形成の機能を果たすためのバインダーポリマーを添加する。

バインダーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、どのようなものを使用しても構わない。なお、本発明の光重合性組成物を平版印刷版の記録層として用いる場合には、水あるいはアルカリ水による現像を可能とするために、水あるいはアルカリ水に可溶または膨潤可能な線状有機ポリマーを選択することが好ましい。線状有機ポリマーは、記録層を形成するための皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤による現像性向上剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭 5 9 - 4 4 6 1 5 号、特公昭 5 4 - 3 4 3 2 7 号、特公昭 5 8 - 1 2 5 7 7 号、特公昭 5 4 - 2 5 9 5 7 号、特開昭 5 4 - 9 2 7 2 3 号、特開昭 5 9 - 5 3 8 3 6 号、特開昭 5 9 - 7 1 0 4 8 号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【 0 0 2 6 】

特にこれらの中で、ベンジル基またはアリル基と、カルボキシル基を側鎖に有する（メタ）アクリル樹脂が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【 0 0 2 7 】

また、特公平 7 - 1 2 0 0 4 号、特公平 7 - 1 2 0 0 4 1 号、特公平 7 - 1 2 0 0 4 2 号、特公平 8 - 1 2 4 2 4 号、特開昭 6 3 - 2 8 7 9 4 4 号、特開昭 6 3 - 2 8 7 9 4 7 号、特開平 1 - 2 7 1 7 4 1 号、特願平 1 0 - 1 1 6 2 3 2 号等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

【 0 0 2 8 】

さらにこの他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

【0029】

本発明で使用するポリマーの重量平均分子量については好ましくは5000以上であり、さらに好ましくは1万～30万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000～25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1～10の範囲である。

【0030】

これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0031】

本発明で使用するバインダーポリマーは単独で用いても混合して用いてもよい。これらポリマーは、光重合性組成物の全固形分に対し20～95重量%、好ましくは30～90重量%の割合で添加される。添加量が20重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95重量%を越える場合は、画像形成されない。またラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機ポリマーは、重量比で1/9～7/3の範囲とするのが好ましい。

【0032】

本発明の光重合性組成物に所望により用いられる他の化合物について以下に述べる。

〔(D) 赤外線露光により熱を発生する化合物〕

本発明の光重合性組成物を赤外線を発するレーザで記録するために用いる場合には、赤外線露光により熱を発生する化合物(以下、適宜、赤外線吸収剤と称する)を添加することが好ましい。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、この際発生した熱により、ラジカル発生剤が分解し、ラジ

カルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

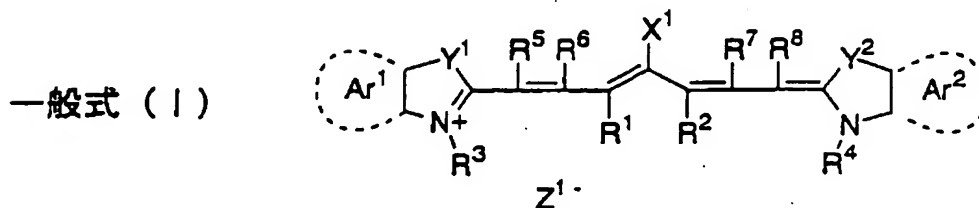
【0033】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、例えば、特開平10-39509号公報の段落番号[0050]～[0051]に記載のものを挙げることができる。

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式（I）で示されるシアニン色素が最も好ましい。

【0034】

【化2】



【0035】

一般式（I）中、X¹は、ハロゲン原子、X²-L¹またはNL²L³を示す。ここで、X²は酸素原子または、硫黄原子を示し、L¹は、炭素原子数1～12の炭化水素基を示し、L²及びL³はそれぞれ独立に炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、R¹およびR²は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R¹とR²とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

Ar¹、Ar²は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。Y¹、Y²は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R

3、 R^4 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Z^{1-} は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 Z^{1-} は必要ない。好ましい Z^{1-} は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリアルスルホン酸イオンである。

【0036】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(I)で示されるシアニン色素の具体例としては、特願平11-310623号明細書の段落番号[0017]～[0019]に記載されたものを挙げることができる。

【0037】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0038】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。これらの顔料の詳細は、特開平10-39509号公報の段落番号[0052]～[0054]に詳細に記載されており、これらを本発明にも適用することができる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0039】

光重合性組成物中における、上述の染料又は顔料の含有量としては、組成物の

全固形分重量に対し、0.01～50重量%が好ましく、0.1～10重量%がより好ましく、さらに染料の場合には、0.5～10重量%が最も好ましく、顔料の場合には、1.0～10重量%が最も好ましい。

前記含有量が、0.01重量%未満であると、感度が低くなることがあり、50重量%を超えると、平版印刷用原版とした場合の非画像部に汚れが発生することがある。

【0040】

[その他の成分]

本発明では、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

これらの着色剤は、本発明の組成物を平版印刷版の記録層として用いる際に、画像形成後、画像部と非画像部の区別をつきやすくする目的で添加される。なお、添加量は、組成物全固形分に対し、0.01～10重量%の割合である。

【0041】

また、本発明の組成物には、塗布液の調製中あるいは保存中においてラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%～約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1重量%～約10重量%が好ましい。

【0042】

また、本発明の組成物中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0043】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0044】

両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N，N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。

【0045】

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の感光層塗布液中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0046】

さらに、本発明の組成物中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0047】

本発明の光重合性組成物では、露光部において局所的に付与されたエネルギーによりラジカル開始剤が分解し、ラジカルが発生する。そのときに発生する酸や熱により、おそらくは会合体又は微結晶で存在していると推測される固体重合性化合物が溶融し、反応性となり、その重合可能な官能基にラジカルが作用して硬

化反応が進行する。このとき、可視光や赤外線露光を行う場合には、開始剤系に光熱変換能を有する染料や顔料が存在するため、熱により重合性化合物が速やかに熔融し、反応が進行するため、本発明の光重合性組成物は、露光による発熱を伴う可視光や赤外線露光に用いることが感度の観点から好ましく、特に、赤外線吸収剤を併用するため局所的な高エネルギーの発熱が生じる赤外線レーザ露光による記録に好適に用いることができる。

【 0 0 4 8 】

本発明の光重合性組成物を平版印刷版原版の記録層として用いる際には、通常、記録層塗布液として、上記光重合性組成物を構成する各成分を溶媒に溶解、分散して、適当な支持体上に塗布して記録層を形成すればよい。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。

【 0 0 4 9 】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録の機能を果たす感光層の皮膜特性は低下する。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

〔支持体〕

本発明の組成物を適用し得る平版印刷版原版において前記記録層を塗布可能な支持体としては、寸度的に安定で、所望の強度と耐久性を備えた板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられる。

【0051】

本発明に係る平版印刷版原版に使用する支持体としては、軽量で表面処理性、加工性、耐食性に優れたアルミニウム板を使用することが好ましい。この目的に供されるアルミニウム材質としては、JIS 1050材、JIS 1100材、JIS 1070材、Al-Mg系合金、Al-Mn系合金、Al-Mn-Mg系合金、Al-Zr系合金、Al-Mg-Si系合金などが挙げられる。

【0052】

アルミニウム板は表面に粗面化処理等の表面処理を行い、感光層を塗布して平版印刷版原版とすることが出来る。粗面化処理には、機械的粗面化、化学的粗面化、電気化学的粗面化が単独又は組み合わせて行われる。また、表面のキズ付き難さを確保するための陽極酸化処理を行ったり、親水性を増すための処理を行うことも好ましい。

【0053】

以下に支持体の表面処理について説明する。

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、必要に応じ、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われてもよい。アルカリの場合、次いで酸性溶液で中和、スマット除去など

の処理を行ってもよい。

【0054】

次いで支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理がなされている。この砂目立て処理法の具体的手段としては、サンドブラスト等の機械的砂目立て方法があり、またアルカリまたは酸あるいはそれらの混合物からなるエッチング剤で表面を粗面化処理する化学的砂目立て方法がある。また、電気化学的砂目立て方法、支持体材料に、粒状体を接着剤またはその効果を有する方法で接着させて表面を粗面化する方法や、微細な凹凸を有する連続帯やロールを支持体材料に圧着させて凹凸を転写する粗面化方法等公知の方法を適用できる。

【0055】

これらのような粗面化方法は複数を組み合わせて行ってもよく、その順序、繰り返し数などは任意に選択することができる。前述のような粗面化処理すなわち砂目立て処理して得られた支持体の表面には、スマットが生成しているので、このスマットを除去するために適宜水洗あるいはアルカリエッチング等の処理を行うことが一般的に好ましい。

【0056】

本発明に用いられるアルミニウム支持体の場合には、前述のような前処理を施した後、通常、耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させる。

【0057】

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはこれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60 A/dm²、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分の範囲にあれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0～6.0 g/m²の範囲である。

。陽極酸化皮膜が 1.0 g/m^2 未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0058】

このようなアルミニウム支持体は陽極酸化処理後に有機酸またはその塩による処理または、感光層塗布の下塗り層を適用して用いることができる。

【0059】

なお支持体と感光層との密着性を高めるための中間層を設けてもよい。密着性の向上のためには、一般に中間層は、ジアソ樹脂や、例えばアルミニウムに吸着するリン酸化合物等からなっている。中間層の厚さは任意であり、露光した時に、上層の感光層と均一な結合形成反応を行い得る厚みでなければならない。通常、乾燥固体で約 $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の塗布割合がよく、 $5 \sim 40 \text{ mg/m}^2$ が特に良好である。中間層中におけるジアソ樹脂の使用割合は、 $30 \sim 100\%$ 、好ましくは $60 \sim 100\%$ である。

【0060】

平版印刷版用支持体として好ましい特性としては、中心線平均粗さで $0.10 \sim 1.2 \mu\text{m}$ である。 $0.10 \mu\text{m}$ より低いと感光層と密着性が低下し、著しい耐刷の低下を生じてしまう。 $1.2 \mu\text{m}$ より大きい場合、印刷時の汚れ性が悪化してしまう。さらに支持体の色濃度としては、反射濃度値として $0.15 \sim 0.65$ であり、 0.15 より白い場合、画像露光時のハレーションが強すぎ画像形成に支障をきたしてしまい、 0.65 より黒い場合、現像後の検版作業において画像が見難く、著しく検版性が悪いものとなってしまう。

【0061】

以上のようにして、本発明の光重合性組成物を記録層とする平版印刷版原版を作成することができる。この平版印刷版原版は、重合開始剤に適合する波長の種々の光源で記録できる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。

像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射

線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また g 線、i 線、Deep-U V 光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、Kr Fエキシマレーザー等が挙げられる。

本発明においては、特に赤外線吸収剤を併用した系において、波長 7 6 0 n m から 1 2 0 0 n m の赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。レーザの出力は 1 0 0 m W 以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザデバイスを用いることが好ましい。また、1 画素あたりの露光時間は 2 0 μ 秒以内であることが好ましい。記録材料に照射されるエネルギーは 1 0 ~ 3 0 0 m J / c m² であることが好ましい。

【 0 0 6 2 】

本発明に係る平版印刷版の現像、製版に用いられる現像液及び補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。

例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第 3 リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第 2 リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは 2 種以上を組み合わせ用いられる。

これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素 S i O₂ とアルカリ金属酸化物 M₂ O の比率と濃度によって現像性の調節が可能と

なるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【 0 0 6 3 】

更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤があげられる。更に現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水流水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合は、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【 0 0 6 4 】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【 0 0 6 5 】

以上のようにして得られた平版印刷版は、所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができる。

本発明の光重合性組成物を記録層として有する平版印刷版原版は、上記のように、所定の工程を経て画像形成され、平版印刷版が得られる。この平版印刷版はオフセット印刷機等かけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【 0 0 6 6 】

また、本発明の光重合性組成物は、UV光、可視光、赤外線レーザの露光により高感度で硬化し、且つ、硬化後の被膜が塑性流動を生じず、重ねて保存した場合の接着、変形、傷つきなどを抑制することができ、均一で安定した被膜と優れた画像形成性を有するため、前記詳述した平版印刷版原版の記録層の他、例えば、フレキソ印刷版、カラープルーフ、ドライリスフィルム、フォトレジスト、カラーフィルターなどの各種用途に好適に使用することができる。

【 0 0 6 7 】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例 1）

〔支持体の作成〕

厚さ 0.30 mm のアルミニウム板（材質 1050）をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと 400 メッシュのパミストーン水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を 45℃ の 25% 水酸化ナトリウム水溶液に 9 秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、さらに 2% HNO_3 に 20 秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 $3 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。次にこの板を 7% H_2SO_4 を電解液として電流密度 $15 \text{ A} / \text{dm}^2$ で $3 \text{ g} / \text{m}^2$ の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ であった。

【 0 0 6 8 】

〔下塗り〕

次に、このアルミニウム支持体の下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被服量は10 mg/m²であった。

【0069】

<下塗り液>

- ・エチルメタクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩のモル比75:15の共重合体 0.1 g
- ・2-アミノエチルホスホン酸 0.1 g
- ・メタノール 50 g
- ・イオン交換水 50 g

【0070】

[感光層]

次に、下記感光層塗布液[P-1]を調整し、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して感光層を形成し、平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は1.2~1.3 g/m²の範囲内であった。

【0071】

<感光層塗布液[P-1]>

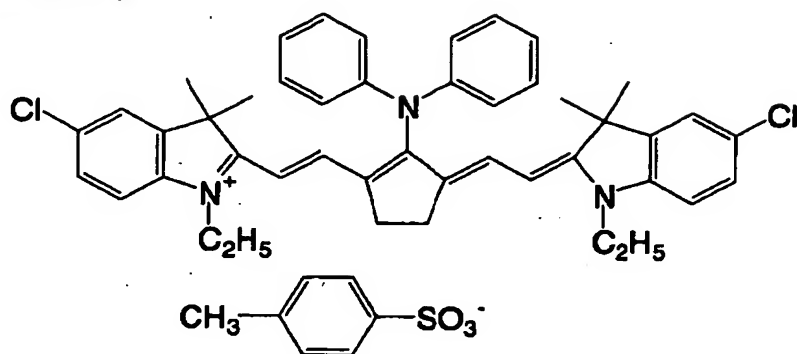
- ・トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート・・・0.9 g
(融点52~54℃:固体重合性化合物)
- ・N-シクロヘキシルアクリルアミド・・・・・・・・・・0.1 g
(融点113℃:固体重合性化合物)
- ・赤外線吸収剤(下記構造)・・・・・・・・・・0.08 g
- ・重合開始剤(下記構造)・・・・・・・・・・0.25 g
- ・アリルメタクリレートとメタクリル酸の・・・・・・・・1.0 g
モル比80:20の共重合体(重量平均分子量13万)
- ・銅フタロシアニン顔料着色剤・・・・・・・・・・0.1 g
- ・界面活性剤・・・・・・・・・・0.02 g
(メガファックF-475、大日本インキ化学工業(株)製)

- ・メチルエチルケトン・・・・・・・・・・10g
- ・メタノール・・・・・・・・・・5g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール・・・・・・・・12g

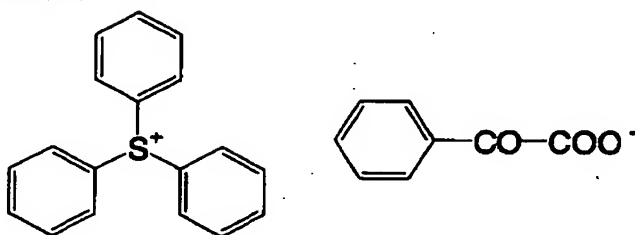
【0072】

【化3】

赤外線吸収剤



重合開始剤



【0073】

【評価】

得られた平版印刷版原版を、感光層面が上になるようにして50枚積み重ね、温度35℃、湿度70%で5日間放置した。放置後、天地を逆にして、最上部の1枚（放置時は最下部）を引き上げたところ、2枚目との接着はなく、スムーズに引き上げることができた。

【0074】

次に、この平版印刷版原版を、版材供給装置（SA-L8000）、露光装置（Luxel T-9000CTP）、コンベア（T-9000 Conveyor）、自動現像機（LP-1310H）、ストッカー（ST-1160）より

なる富士写真フィルム（株）CTP出力システムを用いて連続的に、製版処理を行なった。自動現像機の現像処理槽には、下記組成の現像液を仕込み、30℃に保温した。自動現像機の第二浴目には水道水を仕込み、第3浴目にはGU-7（富士写真フィルム（株）製）を1：1で水希釈したフィニッシングガム液を仕込んだ。

【0075】

（現像液）

・亜硫酸ナトリウム	0.1重量%
・水酸化カリウム	0.06重量%
・炭酸カリウム	0.2重量%
・エチレングリコールモノナフチルエーテル	4.8重量%
・EDTAノ4Na塩	0.13重量%
・シリコー系界面活性剤	0.01重量%
・水	94.7重量%

【0076】

前記平版印刷版原版50枚を、この版材供給装置に装填し、全自動で、露光、現像処理し、ストッカーへ排出した。この間、版材の供給、搬送時のトラブルも生じることなく、順調に製版が行われ、このCTP出力システムより得られた平版印刷版は、全て、画像部にヌケやキズなどの欠陥がない良好な画質であった。

【0077】

（比較例1）

実施例1の感光層塗布液[P-1]で用いた固体重合性化合物〔トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート 0.9g及びN-シクロヘキシルアクリルアミド 0.1g〕を下記25℃において液状の重合性化合物に変更した他は、実施例1と同様にして平版印刷版原版を得た。

（重合性化合物）

・NKエステルU-4HA・・・・・・・・・・・・・・0.9g

（新中村化学（株）製ウレタンアクリレート、液体）

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート（液体）・・・・・・0.1g

【 0 0 7 8 】

〔評価〕

得られた平版印刷版原版を、感光層面が上になるようにして50枚積み重ね、温度35℃、湿度70%で5日間放置した。放置後、天地を逆にして、最上部の1枚（放置時は最下部）を引き上げたところ、2枚目と接着してしまい、引き上げることができなかった。

このように、本発明の光重合性組成物を記録層として用いた平版印刷版原版は、積層保存した後も記録層の接着や変形が生じず、ハンドリング性にも優れることがわかった。また、優れた画質の画像が得られることが確認された。

【 0 0 7 9 】

【発明の効果】

本発明によれば、可視光や赤外線レーザにより高感度で硬化し、コンピュータ等のデジタルデータから直接記録可能なネガ型平版印刷版原版の記録層として有用であり、且つ、記録層を形成した場合にも塑性流動を生じず、重ねて保存した場合でも記録層の接着、変形、傷つきを抑制することができ、優れた画質の画像を形成しうる光重合性組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光や赤外線レーザで硬化し、ネガ型平版印刷版原版の記録層として有用で、記録層を形成した場合にも塑性流動を生じず、重ねて保存した場合の記録層の接着、変形、傷つきなどが抑制された光重合性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 25℃において固体であり、且つ、分子内に少なくとも1つのラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、(B) ラジカル重合開始剤、(C) バインダーポリマー、及び所望により(D) 赤外線露光により熱を発生する化合物を含有し、露光により硬化することを特徴とする。(A) 成分としては、分子内にアミド結合を有するアクリレートおよびメタクリレート類、スチレン類やアクリルアミドおよびメタクリルアミド類等が好ましい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社